



本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-346984

出 願 人

Applicant(s):

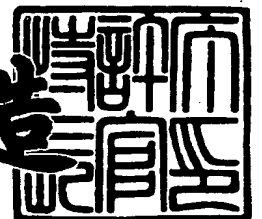
三洋電機株式会社

RECEIVED
DEC-7 2001
TECHNOLOGY CENTER 1700

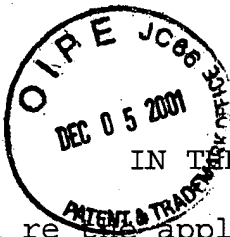
2001年11月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3099432



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Noriyuki TAMURA et al.

Serial Number: 09/987,167

Examiner: Unknown

Filed: November 13, 2001

Art Unit: 1745

For: ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner
for Patents
Washington, D.C. 20231

December

Sir:

A claim to priority under 35 U.S.C. §119 was filed in the United States Patent and Trademark Office on November 13, 2001, on the basis of the following prior foreign application.

Japanese Patent Application No.2000-346984, filed November 14, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK

Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. MAM-005
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093

KTK/cfm

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1001163

【提出日】 平成12年11月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 田村 宜之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 地藤 大造

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 大下 竜司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 藤本 正久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 神野 丸男

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 藤谷 伸

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面粗さ R_a が $0.1 \mu m$ 以上である集電体の該表面上に Sn（錫）と In（インジウム）を含む合金薄膜が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項 2】 前記合金薄膜中の Sn 含有量が 10～90 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 3】 前記合金薄膜の形成方法が、電解めっき法、無電解めっき法、スパッタリング法、または蒸着法であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 4】 前記集電体が銅箔であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 5】 前記銅箔が電解銅箔であることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 6】 前記集電体と前記合金薄膜の界面に、集電体成分と合金薄膜成分の混合層が形成されていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 7】 前記混合層が、合金薄膜形成後の熱処理によって形成されることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 8】 前記集電体表面の表面粗さ R_a と局部山頂の平均間隔 S が、 $100 R_a \geq S$ の関係を有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なリチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池

に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【 0 0 0 3 】

負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【 0 0 0 4 】

これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている (Solid State Ionics, 113-115, p57(1998))。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらのリチウム (Li) と合金化する金属を負極材料として用いると、リチウムの吸蔵及び放出に伴い、大きな体積膨張及び収縮が生じ、電極活物質が微粉化し、集電体から脱離するため、十分なサイクル特性が得られないという問題がある。

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、これらの従来の問題を解消し、放電容量が高くかつサイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム二次電池用電極は、表面粗さ Ra が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上である集電体の該表面上に Sn (錫) と In (インジウム) を含む合金薄膜が形成されて

いることを特徴としている。

【0008】

本発明において、集電体の表面粗さ R_a は $0.1 \mu m$ 以上である。表面粗さ R_a をこのような範囲とすることにより、良好な充放電サイクル特性を得ることができる。表面粗さ R_a の上限値は特に制限されるものではないが、表面粗さ R_a が $2 \mu m$ を超えるものは電池として実用的な厚みの箔としては一般に入手しにくい。従って、表面粗さ R_a の好ましい範囲としては、 $0.1 \sim 2 \mu m$ が挙げられる。

【0009】

また、本発明において、集電体表面の表面粗さ R_a と局部山頂の平均間隔 S は、 $100 R_a \geq S$ の関係を有することが好ましい。このような関係を満たすことにより、さらに充放電サイクル特性を高めることができる。

【0010】

表面粗さ R_a 及び局部山頂の平均間隔 S は、日本工業規格 (J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4) に定められており、例えば表面粗さ計やレーザー顕微鏡により測定することができる。

【0011】

本発明においては、上記集電体の上に、 Sn と In を含む合金薄膜が形成される。この合金薄膜は、リチウム (Li) を合金化することにより吸蔵することができるので、活物質として機能する薄膜である。合金薄膜中の Sn の含有量は、 $10 \sim 90$ 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは $25 \sim 85$ 重量%である。合金薄膜が、 Sn と In とからなる場合には、 Sn 含有量が $10 \sim 90$ 重量%、 In 含有量が $90 \sim 10$ 重量%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは Sn 含有量が $25 \sim 85$ 重量%、 In 含有量が $75 \sim 15$ 重量%の範囲である。

【0012】

合金薄膜中においては、 Sn と In は金属間化合物を形成していることが好ましい。 Sn の含有量が $10 \sim 25$ 重量%または $85 \sim 90$ 重量%の範囲では、一般に金属間化合物と単体金属の相となる。また、 Sn の含有量が $25 \sim 85$ 重量

%の範囲では、金属間化合物のみの相（すなわち β 相または γ 相あるいは β 相と γ 相の混合相）になる。

【0013】

本発明においては、SnとInを含む合金薄膜を活物質として用いている。このような合金薄膜を活物質として用いることにより、例えばSnのみからなる金属薄膜を活物質として用いる場合に比べ、良好な充放電サイクル特性を得ることができる。これは、Inを含む合金薄膜とすることにより、充放電に伴って生じる活物質薄膜の膨張収縮の際に活物質薄膜中に生じる応力を緩和することができるものと思われる。

【0014】

本発明において、合金薄膜の形成方法は、特に限定されるものではないが、電解めっき法、無電解めっき法、スパッタリング法、蒸着法などを用いることができる。

【0015】

本発明において用いる集電体の材料としては、リチウム(Li)と合金化しない材料であることが好ましく、また活物質であるSn及びInと合金化する材料であることが好ましい。このような材料として、例えば銅が挙げられる。従って、本発明においては集電体として銅箔を用いることが好ましい。また、銅箔としては、表面粗さRaが大きい銅箔として知られている電解銅箔を用いることが好ましい。

【0016】

また、本発明においては、集電体と合金薄膜の界面に、集電体成分と合金薄膜成分の混合層が形成されていてもよい。このような混合層は、例えば、合金薄膜形成後に熱処理することにより形成することができる。熱処理の温度としては、合金薄膜の融点(°C)の80%~95%程度の温度(°C)が挙げられる。

【0017】

本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池用電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。

本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものでは

ないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としての Li 化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0018】

本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0020】

〔電極の作製〕

集電体として4種類の銅箔を用い、以下に示す所定の表面粗さ R_a を有する表面上に電解めっき法で、厚み $2\mu\text{m}$ の Sn と In の合金薄膜を形成した。用いた

銅箔は、電解銅箔A（表面粗さ $R_a = 0.19 \mu\text{m}$ 、局部山頂の平均間隔 $S = 1.8 \mu\text{m}$ ）、電解銅箔B（表面粗さ $R_a = 0.60 \mu\text{m}$ 、局部山頂の平均間隔 $S = 2.2 \mu\text{m}$ ）、電解銅箔C（表面粗さ $R_a = 1.19 \mu\text{m}$ 、局部山頂の平均間隔 $S = 1.9 \mu\text{m}$ ）、及び圧延銅箔（表面粗さ $R_a = 0.04 \mu\text{m}$ 、局部山頂の平均間隔 $S = 3.4 \mu\text{m}$ ）である。

【0021】

表面粗さ R_a は、走査型共焦点レーザー顕微鏡（オリンパス光学工業社製OLS1100）を用い、対物レンズ100倍とし、測定範囲： $128 \times 96 \mu\text{m}$ 、レーザー光源：Arレーザー（488nm）、カットオフ：1/5の条件で測定した。

【0022】

電解めっきには、硫酸インジウム、スズ酸ナトリウム、及び酒石酸カリウムナトリウムの混合液を用いた。なお、形成した合金薄膜は、Sn50重量%、In50重量%の組成を有し、金属間化合物を形成していた。

【0023】

電解銅箔Aを用いた電極を電極a1とし、電解銅箔Bを用いた電極を電極a2とし、電解銅箔Cを用いた電極を電極a3とし、圧延銅箔を用いた電極を比較電極b1とした。

【0024】

また、比較として、アトマイズ法により作製したSnとInの合金粉（モル比9：1）をフッ化ビニリデン樹脂（PVdF）と、95：5の重量比となるように混合してスラリーを調製し、これを電解銅箔Cの上に塗布したものを作製した。この電極を、比較電極b2とした。

【0025】

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1：1の混合溶媒に LiPF_6 を1モル／リットル溶解させて電解液を作製した。

【0026】

〔ピーカーセルの作製〕

上記各電極を作用極として用い、図 1 に示すようなビーカーセルを作製した。図 1 に示すように、ビーカーセルは、容器 1 内に入れられた電解液中に、対極 3、作用極 4、及び参照極 5 を浸漬することにより構成されている。電解液 2 としては、上記電解液を用い、対極 3 及び参照極 5 としてはリチウム金属を用いた。

【0027】

〔サイクル特性〕

上記のようにして作製したビーカーセルを用いて、各電極のサイクル特性を評価した。充電は、電流値を 1 mA、0.5 mA、及び 0.2 mA の順で 3 段階に変化させ、各段階において 0 V (vs. Li/Li^+) まで行った。放電は、電流値を 1 mA、0.5 mA、及び 0.2 mA の順で 3 段階に変化させ、各段階で 2 V (vs. Li/Li^+) まで行った。この充放電を 1 サイクルとし、10 サイクル充放電を行い、以下の式により、容量維持率を求めた。表 1 に結果を示す。なお、測定は 25℃で行い、作用極の還元を充電とし、作用極の酸化を放電とした。

【0028】

容量維持率 (%) = (10 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) × 100

【0029】

【表 1】

電 極	集電体表面粗さ R a (μm)	容量維持率 (%)
本発明電極 a 1	0.19	94
本発明電極 a 2	0.60	96
本発明電極 a 3	1.19	96
比較電極 b 1	0.04	72
比較電極 b 2	0.19 (Sn/In 合金粉末)	1

【0030】

表 1 に示すように、表面粗さ R a が 0.1 μm 以上である銅箔を集電体として用いた本発明に従う電極 a 1 ~ a 3 においては、良好な充放電サイクル特性が得

られている。

【 0 0 3 1 】

上記実施例では、銅箔の上に電解めっき法により合金薄膜を形成しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、無電解めっき法、あるいはスパッタリング法や真空蒸着法などの薄膜形成法により合金薄膜を形成してもよい。

【 0 0 3 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、放電容量が高くかつサイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

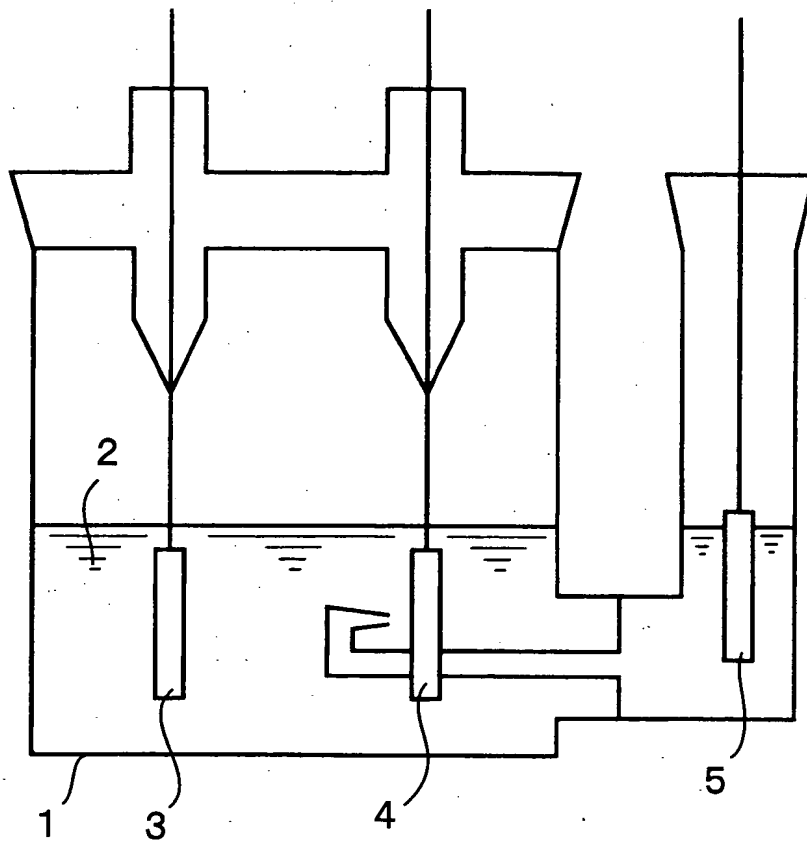
実施例において作製したビーカーセルを示す模式的断面図。

【符号の説明】

- 1 … 容器
- 2 … 電解液
- 3 … 対極
- 4 … 作用極
- 5 … 参照極

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放電容量が高くかつサイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池を得る。

【解決手段】 表面粗さ R_a が $0.1 \mu m$ 以上である集電体の該表面上に Sn（錫）と In（インジウム）を含む合金薄膜が形成されていることを特徴としている。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

 [変更理由] 住所変更

 住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

 氏 名 三洋電機株式会社